

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung

Die W.L. Gore & Associates GmbH in Putzbrunn/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Elektrochemischer Energiespeicher"

am 22. September 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole H 01 G und H 01 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 23. September 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'H' followed by a horizontal line and a vertical stroke.

Hoiß

Aktenzeichen: 197 41 736.1



GT/83/DE

Elektrochemischer Energiespeicher

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Energiespeicher.

Als elektrochemische Energiespeicher im Sinne der Erfindung werden insbesondere Kondensatoren, Akkumulatoren und Batterien bezeichnet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Speicher zu schaffen, bei dem bei geringem Platzbedarf eine hohe Kapazität erzielt werden kann, dessen Herstellung einfach und kostengünstig ist, dessen Handhabung sicher ist und der sich durch Dauerhaftigkeit auszeichnet.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch einen Energiespeicher, bei dem als Trägermaterial für einen Elektrolyten ein poröses Material eingesetzt wird, das mit einer solchen Substanz modifiziert wird, die sowohl die Oberflächeneigenschaften des porösen Materials als auch die Oberflächenspannung und Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten beeinflusst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektrochemischer Energiespeicher mit mindestens zwei Elektroden und einem Elektrolyten, bei dem ein Trägermaterial für einen Elektrolyten zwischen den Elektroden angeordnet ist, und das Trägermaterial ein poröses Material umfaßt, in dessen innerer Porenstruktur eine perfluorierte oberflächenaktive Substanz vorliegt.

Als poröses Material im Sinne dieser Erfindung wird solches Material bezeichnet, das in seiner Struktur Hohlräume auf-

weist, die einen Stoffaustausch ermöglichen. Die Hohlräume können als Poren oder durch die faserige Struktur des Materials erzeugt sein.

Das Trägermaterial in dem Speicher soll den Elektrolyten halten und gleichzeitig einen Ionenfluß im Elektrolyten zwischen den Elektroden erlauben. Dies kann zum einen dadurch gewährleistet werden, daß das Trägermaterial ein poröses Material ist, und daß zum anderen eine perfluorierte oberflächenaktive Substanz vorgesehen ist, die in der inneren Porenstruktur des Materials vorliegt. Die perfluorierte Oberflächensubstanz ist geeignet, sowohl die Oberflächeneigenschaften des Materials zu verbessern, als auch die Eigenschaften des Elektrolyten zu beeinflussen. Somit kann das poröse Material durch den Elektrolyten benetzt werden und diesen zuverlässig aufnehmen und halten. Hierdurch wird ein ausgezeichnete Elektrolyttransport und eine hervorragende Mobilität gewährleistet. Dieser Transport und die Mobilität ist für den Ionenfluß im Elektrolyten von erheblicher Bedeutung. Durch die perfluorierte oberflächenaktive Substanz wird zusätzlich die Ionenbeweglichkeit im Elektrolyten erhöht. Folglich weist der erfindungsgemäße Speicher eine hervorragende Kapazität auf.

Vorzugsweise ist das poröse Material ein poröses Fluorpolymer. Die Verwendung eines porösen Fluorpolymers bringt den Vorteil, daß ein Material zur Verfügung gestellt wird, das eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweist. Die Temperaturbeständigkeit muß gewährleistet werden, da im Energiespeicher z.B. beim Auf- und Entladen bei hohen Stromdichten hohe Temperaturen vorliegen können und ein

Aufschmelzen des Trägermaterials vermieden werden muß. Das Trägermaterial ist zusätzlich in dem Energiespeicher dem Elektrolyten und/oder Redoxsystemen ausgesetzt. Der Elektrolyt ist in der Regel eine chemisch aktive Substanz, z.B. eine starke Säure oder Base. Das Trägermaterial muß daher eine ausreichende chemische Stabilität aufweisen.

Durch das Vorliegen einer perfluorierten oberflächenaktiven Substanz in der inneren Porenstruktur des porösen Fluorpolymers wird dieses benetzbar und aufnahmefähig für den Elektrolyten. Durch diese Benetzbarkeit kann ein hinreichendes Halten des Elektrolyten im Trägermaterial, insbesondere in den Poren, sichergestellt werden. Ein ausreichendes Vorliegen des Elektrolyten in den Poren ermöglicht das Penetrieren der Ionen durch die mit Elektrolyt gefüllten Poren des Trägermaterials und damit einen hohen Ionenfluß und eine gute Ionenbeweglichkeit, was zu einem geringen ohmschen Widerstand des Speichers führt.

Durch die chemische und thermische Stabilität des modifizierten porösen Materials und aufgrund der stabilen Haftung der Substanz an dem porösen Material kann eine Dauerhaftigkeit des erfindungsgemäßen Speichers gewährleistet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die innere Porenstruktur des porösen Materials zumindest teilweise mit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz beschichtet. Indem das Vorliegen der oberflächenaktiven Substanz in Form von einer Schicht realisiert wird, kann im Gegensatz zum Ausfüllen der Poren mit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz ein ausgezeichneter Ionenfluß im Elektrolyten durch die Porenstruktur aufrechterhalten werden. Zusätzlich

verringert das Vorsehen einer Schicht an der inneren Oberfläche der Porenstruktur die Aufnahmekapazität des Trägermaterials für einen Elektrolyten nicht.

Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz weist vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome auf.

Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz kann perfluorierte Carbonsäure, perfluorierte Sulfonsäure, Salze dieser Säuren oder perfluoriertes Betain sein. Diese Substanzen zeichnen sich dadurch aus, daß sie bereits in geringer Konzentration eine Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyten bewirken können und zusätzlich eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Der Elektrolyt bzw. das Redoxsystem liegt in der Regel in wässriger Lösung vor. Um hinreichende Aufnahme in der Porenstruktur und ausreichenden Transport und Mobilität durch die Porenstruktur gewährleisten zu können ist daher eine hydrophile Oberfläche notwendig. Durch die Verwendung oben genannter Fluortenside wird eine hervorragende Hydrophilierung des Trägermaterials erzielt. Zudem besitzen diese Substanzen eine gewisse Löslichkeit in dem Elektrolyten, was für die Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyten von Vorteil ist.

Das in dem erfindungsgemäßen Energiespeicher verwendete poröse Material ist vorzugsweise Polytetrafluorethylen (PTFE). Dieses Material weist zum einen eine ausgezeichnete chemische und thermische Stabilität auf und kann mit hoher Porosität hergestellt werden. Hierdurch kann die Dicke des Trägermaterials in dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Energiespeicher gering gehalten werden und somit der Ab-

stand zwischen den Elektroden verringert werden. Insbesondere bei Kondensatoren soll ein geringer Abstand zwischen den Elektroden angestrebt werden, da hierdurch die Energiedichte des Kondensators erhöht werden kann. Gleichzeitig muß das Trägermaterial aber auch bei geringer Dicke die Aufnahme einer ausreichenden Menge des Elektrolyten erlauben, um einen guten Ionenfluß und Ionenbeweglichkeit in dem Elektrolyten zwischen den Elektroden zu ermöglichen. Dies kann bei der Verwendung von PTFE aufgrund der hohen Porosität mit der eine PTFE Schicht hergestellt werden kann, ideal erfüllt werden. Zusätzlich erlaubt die Verwendung von PTFE die Herstellung einer Trägermaterialschiicht mit ganz konstanter geringer Dicke und gleichmäßiger Struktur. Aufgrund dieser Eigenschaften kann das Trägermaterial aus PTFE auch als sicherer Abstandhalter zwischen den Elektroden dienen. Zudem wird ein gleichmäßiger Ionenfluß durch die Porenstruktur gewährleistet und Störungen durch Unregelmäßigkeiten in dem Trägermaterial ausgeschlossen. Durch die Verwendung von PTFE als poröses Fluoropolymer kann zudem eine hohe Flexibilität des Trägermaterials gewährleistet werden, die insbesondere bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Energiespeichers von Vorteil ist, da eine Beschädigung des Trägermaterials durch Bruch vermieden wird.

Ferner können PTFE-Copolymere oder Blends von PTFE-Homopolymeren als poröses Material eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das Trägermaterial ein Komposite sein, daß nanoskalige Keramik enthält. Durch die Anwesenheit dieser z.B. ionenleitenden Keramik kann erreicht werden, daß das Trägermaterial an dem Ionen-

fluß im Elektrolyten teilnimmt. Dadurch wird die gesamte Ionenleitfähigkeit erhöht und die Wirksamkeit des Energiespeichers bei gegebener Porosität verbessert. Vorzugsweise liegt die nanoskalige Keramik in einer Menge von maximal 50 Vol.-% bezogen auf das Fluorpolymer vor. In diesen Mengen kommen die sonst für die Keramik typischen Eigenschaften, insbesondere die Brüchigkeit, noch nicht zum Tragen und beeinflussen die Eigenschaften des Trägermaterials somit nicht negativ.

Desweiteren können Fluorpolymere, insbesondere PTFE-Copolymere oder Blends als Komposite mit Thermoplasten Anwendung als poröses Material finden. Diese Thermoplaste liegen in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Fluorpolymer vor.

Erfindungsgemäß weist das poröse Material eine Porosität von mehr als 50%, vorzugsweise von mehr als 60%, besonders bevorzugt von mehr als 70% auf. Eine so hohe Porosität des porösen Materials erlaubt eine gute Durchdringung des Trägermaterials mit dem Elektrolyten und somit einen hohen Elektrolytgehalt im Raum zwischen den Elektroden. Zudem wird durch eine hohe Porosität der Volumenanteil zwischen den Elektroden, der durch das poröse Material gefüllt ist und an dem Ionenfluß nicht teilnimmt, minimiert. Die hohe Porosität des Materials wirkt sich auch bezüglich der aktiven Oberfläche der Elektroden bzw. positiv auf die Energiedichte und Kapazität des Energiespeichers aus. Bei einer hohen Porosität ist die Kontaktfläche zwischen dem Trägermaterial und der Elektrode bzw. dem Redoxsystem minimal, so

daß die für den Speichervorgang zur Verfügung stehende Oberfläche der Elektroden nicht unnötig verkleinert wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die perfluorierte oberflächenaktive Substanz teilweise im Elektrolyten vor. Durch Verwendung einer oberflächenaktiven Substanz, die eine ausreichende Löslichkeit im Elektrolyten aufweist, kann neben der Hydrophilierung der Oberfläche des Trägermaterials zusätzlich die Oberflächenspannung im Elektrolyten reduziert werden. Diese Reduzierung der Oberflächenspannung trägt erheblich zur ausreichenden Benetzung des Trägermaterials und der Elektrode bei. Zusätzlich verbessert die Präsenz der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz in dem Elektrolyten die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten.

Bevorzugt stellt der elektrochemische Energiespeicher gemäß der vorliegenden Erfindung einen Kondensator dar. Insbesondere bei Kondensatoren ist die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und die gute Benetzung der Elektroden von großer Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Vorteile werden bei einem Kondensator insbesondere einem Elektrolytkondensator daher optimal ausgenützt.

Stellt der erfindungsgemäße elektrochemische Energiespeicher einen Kondensator dar, so besteht dieser aus Elektroden und einem von dem Elektrolyten durchdrungenen Trägermaterial. Beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden wird ein Ionenfluß in dem Elektrolyten bewirkt. Die Kapazität eines solchen Kondensators ist abhängig von der aktiven Oberfläche der Elektroden und umgekehrt proportional zur Dicke der ausgebildeten elektrochemischen Doppelschicht,

bestehend aus den ionischen Elektrolytbestandteilen in dem Trägermaterial, an der Kontaktfläche Elektrolyt/Elektrode.

Die aktive Fläche der Elektroden wird bestimmt durch die Kontaktfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche kann die Elektrode eine gewisse Rauigkeit bzw. Porösität, die bis in den Nanometerbereich hinreichen kann, aufweisen. Diese so vergrößerte Oberfläche soll soweit wie möglich mit dem Elektrolyten in Kontakt treten. Es sollen also Totstellen z.B. durch Lufteinschlüsse oder durch den Kontakt des Trägermaterials mit der Elektrode so gering wie möglich gehalten werden. In dem erfindungsgemäßen Energiespeicher wird die zu aktivierende Oberfläche dadurch optimiert, daß ein poröses Material mit einer hohen Porosität und einer durch eine perfluorierte oberflächenaktive Substanz modifizierten Oberfläche als Trägermaterial verwendet wird. Durch die hohe Porosität kann die Kontaktfläche zwischen dem Trägermaterial und den Elektroden minimiert werden und aufgrund der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Elektrolyten kann eine ausreichende Benetzung der Elektrode gewährleistet werden. Die zur Verfügung stehende Oberfläche kann somit optimal ausgenutzt werden.

Auch der zwischen den Elektroden einzustellende Abstand kann bei dem erfindungsgemäßen Energiespeicher optimiert werden. Die Verwendung eines mit einer perfluorierten oberflächenaktiven Substanz beschichteten porösen Materials, insbesondere eines Fluorpolymers, ermöglicht die Herstellung von dünnen Schichten, die eine konstante Dicke aufweisen und über eine gleichmäßige Struktur verfügen. Hierdurch

kann ein Kontakt zwischen den Elektroden auch bei einer dünnen Schicht des Trägermaterials sicher vermieden werden. Aufgrund der hohen Porosität und insbesondere der durch die oberflächenaktive Substanz bewirkten Hydrophilierung der Oberfläche des Trägermaterials kann auch bei geringer Dicke des Trägermaterials eine ausreichende Menge an Elektrolyt in dem Trägermaterial aufgenommen werden und ein ungestörter Ionenfluß gewährleistet werden.

Durch die perfluorierte oberflächenaktive Substanz wird zudem die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten nicht vermindert.

Die Kapazität eines solchen erfindungsgemäßen Kondensators kann somit hohe Werte annehmen.

Das in der Erfindung vorzugsweise verwendete Trägermaterial Fluorpolymer weist den zusätzlichen Vorteil auf, daß dieses temperaturbeständig ist und ein unerwünschtes Aufschmelzen des Trägermaterials vermieden werden kann. Auch in der Wahl des einzusetzenden Elektrolyten bietet ein erfindungsgemäßer Kondensator Vorteile. Das oberflächenmodifizierte poröse Fluorpolymer weist eine hervorragende chemische Stabilität auf und unerwünschte Zersetzungsprozesse des Trägermaterials können auch in Gegenwart von starken Elektrolyten sicher vermieden werden.

Die Verwendung eines porösen Fluorpolymers, das mit einer perfluorierten oberflächenaktiven Substanz behandelt worden ist, weist somit für einen Kondensator folgende Vorteile auf.

- Das Trägermaterial dient als zuverlässiger Abstandhalter zwischen den Elektroden.
- Der Elektrolytenfluß wird aufgrund der hohen Porosität und guten Benetzbarkeit des Trägermaterials optimiert.
- Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz beeinflusst den Ionenfluß und die Ionenbeweglichkeit in dem Elektrolyten positiv.
- Das Trägermaterial weist eine hervorragende Temperaturbeständigkeit und chemische Stabilität auf.

Die beiliegende Figur gibt schematisch den Aufbau einer möglichen Ausführungsform eines Kondensators gemäß der vorliegenden Erfindung wieder und wird im folgenden beschrieben.

Der Speicher 10 weist zwei Elektroden 20, z.B. aus Titan, auf, die durch Anschlüsse, die in der Figur nicht gezeigt sind, mit Spannung beaufschlagt werden können. Zwischen den Elektroden befindet sich das Trägerelement 30, z.B. expandiertes poröses PTFE, mit einer perfluorierten Carbonsäure beschichtet, das von dem Elektrolyten 40, z.B. Schwefelsäure, durchdrungen ist und diesen in seinen Poren hält.

Das in dem erfindungsgemäßen Speicher verwendete poröse Material weist vorzugsweise folgende Charakteristika auf. Es sollte elektrisch nicht leitfähig und elektrolyt- sowie temperaturbeständig sein. Durch diese Beständigkeit kann ein dauerhafter Einsatz des Speichers gewährleistet werden. Desweiteren sollte es die Herstellung einer dünnen flexiblen Schicht mit einer hohen Porosität erlauben.

Als poröse Materialien können z.B. Fluorpolymere, Polyethylene, Polypropylene, Glasfasern oder Zirkondioxide verwendet werden.

Die Ausbildung der porösen Struktur ist nicht auf eine bestimmte Technologie begrenzt. Porenbildende Methoden können Reckung, Extraktion einer Zweitkomponente, Herauslösen einer Komponente, Anwendung der Kernspurtechnik und Porenbildung durch Blasenbildung umfassen. U.S. Patent 3,953,566 beschreibt z.B. die Herstellung von expandiertem porösen PTFE.

Die Porösität des erfindungsgemäßen eingesetzten porösen Materials wird durch nachfolgende Gleichung errechnet:

$$\text{Porosität} = (1 - \rho_m / \rho_t) \times 100\%$$

wobei ρ_m die gemessene Dichte und ρ_t die theoretische Dichte des Materials ist.

Poröse Fluorpolymere, die in einen erfindungsgemäßen Energiespeicher eingesetzt werden können, sind z.B. PTFE und PTFE Copolymere. Das PTFE kann z.B. auch ein PTFE-Typ mit Comonomeren sein, das als "modifiziertes PTFE" bezeichnet wird. Unter diese Bezeichnung fallen auch Polymere, bei denen das Homopolymer durch Copolymerisation mit ethylisch ungesättigten Comonomeren modifiziert ist, wobei deren Anteil < 2 Massenprozent bezogen auf das Copolymer ist. Beispiele für diese Comonomere sind: Ethylen, Propylen, halogenierte Olefine wie Hexafluorpropen, Vinylidenfluoride und Chlortrifluorethylen; cyclische fluorierte Monomere oder Perfluoralkylvinylether wie Perfluorpropylvinylether, Perfluormethylvinylether oder Perfluorvinylether mit endständigen Carboxyl- bzw. Sulfonsäuregruppen.

Beträgt der Copolymeranteil mehr als 2 Masseprozent, werden die porösen Fluorpolymere Fluorthermoplasten, Fluorionomere oder Fluorelastomere genannt.

Das Ausgangsmaterial kann auch aus Fluorhomopolymeren bestehen. Fluorhomopolymere können als Blend mit niedermolekularem PTFE vorliegen. Die Fluorhomopolymere sind ebenfalls mischbar mit aus der Schmelze verarbeiteten Tetrafluorethylen (TFE) Copolymeren, wie z.B. Hexafluorpropylen/Tetrafluorethylen Copolymere (FEP), Perfluoralkylvinyl/Tetrafluorethylen Copolymere (PFA) oder Perfluoridoyol Copolymere, z.B. unter dem Markennamen Teflon AF erhältlich von der Firma Dupont.

Als poröse Fluorpolymere kommen desweiteren Polymere in Betracht, die zusätzlich nanoskalige Keramik aufweisen. Diese wird vorzugsweise dem Polymer in Pulverform zugesetzt.

Nanoskalige keramische Pulver im Sinne der Erfindung umfassen die Gruppe der Metalloxide wie Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid und Eisenoxid sowie Metalloxide mit Beschichtung (Oxide, organische Substanzen), Mischoxide, Ferrite, Metallsalze wie Sulfate, Sulfite, Sulfide und Phosphate. Auch natürlich vorkommende Materialien, wie Tone, Kaoline u.a. sind einsetzbar.

Die Teilchengröße der nanoskaligen keramischen Pulver beträgt vorzugsweise 2 bis 300 nm.

Das poröse Fluorpolymer liegt vorzugsweise in Form einer Membran vor. Die Mikrostruktur des porösen Fluorpolymers kann aus Knoten und Fibrillen bestehen, nur aus Fibrillen, aus Fibrillensträngen bzw. Bündeln von Fibrillen bzw. auch

aus verstreckten Knoten, die durch Fibrillen miteinander verbunden sind.

Bevorzugt liegt die Fluorpolymermembran als uni- oder biaxial gereckte Polytetrafluorethylenmembran vor. Die bevorzugte Porengröße des Fluorpolymers liegt im Bereich von 0,01 bis 15 μm . Die Dicke der porösen Fluorpolymermembran liegt vorzugsweise zwischen 1 bis 1000 μm .

Es liegt auch im Sinne der Erfindung, das poröse Trägermaterial mehrschichtig zu gestalten. Hierbei kann ein Verbund aus einer Membran aus porösem Fluorpolymer mit einer ionenleitfähigen Membran verwendet werden oder ein System, das aus einer Membran aus porösem Fluorpolymer, einer herkömmlichen ionenleitfähigen Membran und einer weiteren Membran aus porösem Fluorpolymer besteht. Die herkömmliche ionenleitfähige Membran kann z.B. eine gefüllte Kunststoffmembran, bei der die Membran z.B. mit perfluorierten Ionomen, z.B. aus einem Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinylether mit endständigen Sulfonsäuregruppen, oder z.B. mit dotiertem ZrO_2 gefüllt ist, sein. Durch Verwendung eines solchen Systems oder Verbundes kann der Ionenfluss in einer solchen herkömmlichen Membran zwischen den Elektroden noch zusätzlich verbessert werden. Es können symmetrische oder asymmetrische Membranen Anwendung finden.

Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz kann über Walzen, über ein Tauchbad, mittels Sprühtechnik und weiteren bekannten Verfahren auf das poröse Material aufgebracht bzw. eingebracht werden. Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz kann ebenfalls in dem Elektrolyten vorliegen und mit diesem in das poröse Material eingespült werden.

Infolge der niedrigen Oberflächenspannung des oberflächenaktiven Mittels kann bereits eine Monoschicht der Verbindung ausreichen. Dies hat den Vorteil, daß auch extrem kleinporige Fluorpolymermembrane ausreichend hydrophiliert werden können, ohne daß die Porenstruktur verschlossen wird. Nach der Behandlung mit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz ist das poröse Fluorpolymer vorzugsweise an der inneren Oberfläche zumindest teilweise beschichtet. Es liegt aber auch im Sinne der Erfindung, durch die Behandlung eine zumindest teilweise Beschichtung an sowohl der inneren als auch der äußeren Oberfläche zu erzeugen. Bevorzugt sind die innere und äußere Oberfläche des porösen Fluorpolymers vollständig mit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz belegt. Die Ausgangsporosität des Fluorpolymers und die mittlere Porengröße bleiben erhalten.

Als perfluorierte oberflächenaktive Substanz im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Komponenten verwendet, die einen hohen Ordnungszustand der hydrophilen Gruppen auf der Oberfläche des porösen Materials ausprägen und diesem eine hydrophile Eigenschaft verleihen.

Als bevorzugte perfluorierte oberflächenaktive Substanzen werden im Sinne der Erfindung ionische Fluortenside wie perfluorierte Carbonsäuren bzw. perfluorierte Sulfonsäuren eingesetzt, wobei auch deren Salze verwendet werden können. Dabei kann z.B. Perfluorpolyether mit mindestens einer endständigen Carbonsäuregruppe bzw. deren Salz als perfluorierte Carbonsäure bzw. deren Salz Verwendung finden. Desweiteren können amphotere Fluortenside wie z.B. perflu-

orierte Betaine oder Sulfobetaine eingesetzt werden. Es ist auch denkbar, eine Kombination eines perfluorierten kationischen Kunstharzes mit einem perfluoriertem anionischen Tensid einzusetzen.

Der perfluorierte Teil des Moleküls kann je nach Herstellungsverfahren a) gradkettig, unverzweigt; b) endständig, verzweigt; c) gradkettig mit Seitengruppen oder d) stark verzweigt sein. Allgemein wird eine Kettenlänge des perfluorierten Molekülteils von 4 oder mehr Kohlenstoffatomen bevorzugt. Diese Fluortenside verfügen über eine hohe thermische und chemische Stabilität, die ihren Einsatz in aggressiven Medien wie starken Säuren oder Laugen, oxidierenden bzw. reduzierenden Lösungen oder bei höheren Temperaturen erlaubt. Die Natur der polaren Molekülgruppe der Tenside beeinflusst zudem die grenzflächenaktiven Eigenschaften des Fluortensids. Allgemein werden Fluortenside im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die die Oberflächenspannung der Elektrolytlösung auf Werte von $< 28 \text{ mN/m}$ reduziert. Dies setzt eine gewisse Löslichkeit des Fluortensids im Elektrolyten voraus.

Vorzugsweise wird die perfluorierte oberflächenaktive Substanz mit einem Lösungsmittel versetzt bevor sie auf das poröse Material aufgebracht wird. Als Lösungsmittel wird erfindungsgemäß Wasser bevorzugt. Es sind aber auch andere Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole allein oder in Kombination mit Wasser möglich.

Das Lösungsmittel wird nach der Behandlung des porösen Materials z.B. durch Führung des Trägermaterials über beheizte Rollen oder mittels Umluft betriebener Öfen entfernt.

Durch die Behandlung des porösen Materials mit einer perfluorierten oberflächenaktiven Substanz erhält man eine permanente Modifizierung bei minimalem Auftrag der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz. Diese wird vorzugsweise in Monoschichten bzw. begrenzt in Multischichten auf das poröse Material aufgebracht. Je nach gewählter Modifizierungsvariante können besonders permanent hydrophile Wirkungen erzielt werden. Die perfluorierte oberflächenaktive Substanz wird durch physikalische oder elektrostatische Adsorption auf dem porösen Material gehalten. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Haftung der Substanz an dem porösen Material gewährleistet, wodurch z.B. Auswaschen der Substanz verhindert und damit eine Dauerhaftigkeit des Speichers sichergestellt werden kann.

Die wasser- oder alkohollösliche perfluorierte oberflächenaktive Substanz bedeckt vorzugsweise die gesamte Oberfläche des porösen Materials. Das so behandelte poröse Material enthält genügend freie und leicht zugängliche reaktive Gruppen, die in der Lage sind, das poröse Material mit einem Elektrolyten benetzbar zu machen. Desweiteren ist eine ausreichende Löslichkeit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz im Elektrolyten gegeben, wodurch die Oberflächenspannung des Elektrolyten hinreichend reduziert werden kann. Im Ergebnis der Modifizierung des porösen Material liegt eine veränderte hydrophilere Oberfläche mit einem erhöhten Anteil ionogener Gruppen im Vergleich zum Ausgangsmaterial vor. Die Beschichtung wird demzufolge so vorgenommen, daß man einen Überschuß der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz einsetzt, wobei ein Teil der funktionellen Gruppen zur Ausprägung der hydrophilen Eigenschaft

verwendet wird und der Rest die Oberflächenspannung des Elektrolyten reduzieren soll.

Als Elektrolyten können wässrige Salzlösungen, wässrige Lösungen anorganischer oder organischer Säuren und Basen eingesetzt werden. Auch Gele, z.B. aus Säuren oder Basen in Kombination mit anorganischen Oxiden bzw. Salzen, wie z.B. Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Siliziumdioxid, Titanoxid, Zinkoxid und Eisenoxid sowie Metalloxide mit Beschichtung (Oxide, organische Substanzen), Mischoxide, Ferrite, Metallsalze wie Sulfate, Sulfite, Sulfide und Phosphate können Verwendung finden. Einsatz finden auch polyfunktionelle organische Verbindungen wie Ionomere, Polyelektrolyte bzw. Polyelektrolytkomplexe.

Als Redoxsysteme können in dem erfindungsgemäßen Energiespeicher z.B. Redoxsysteme von Ruthenium, Mangan oder Chrom Anwendung finden.

Die Elektroden des erfindungsgemäßen Energiespeichers können in Form von Platten oder Folien vorliegen. Es liegt aber auch im Sinne der Erfindung, die Elektroden in anderen Elektrodenformen, wie z.B. Stabelektroden auszugestalten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Die physikalischen Größen wurden wie folgt bestimmt.

Porosität

Diese wurde durch nachfolgende Gleichung errechnet:

$$\text{Porosität} = (1 - \rho_m / \rho_t) \times 100\%$$

wobei ρ_m die gemessene Dichte und ρ_t die theoretische Dichte des Materials ist.

Durchschnittliche Porengröße (Mean Flow Pore Size, MFP) :

Ein Stück Membrane mit einem 25 mm Durchmesser wurde mit einem Perfluoropolyether (Porofil) benetzt. Die benetzte Membrane wurde in einen Coulter Porometer II (Coulter Electronics Ltd.) gelegt und die durchschnittliche Porengröße festgestellt.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Processor Tensiometer K 12 der KRÜSS-GmbH Hamburg unter Einsatz der Plattenmethode nach Wilhelmy vermessen. Dazu wurde eine Platte genau bekannter Geometrie mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Gemessen wurde die Kraft, mit der die Flüssigkeit entlang der Benetzungslinie an der Platte zieht. Diese Kraft ist direkt proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden am Mikroprozessor-Präzisions-Konduktometer LF 539 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH durchgeführt. Es wurde die Standardleitfähigkeitsmeßzelle TetraCon 96 verwendet.

Beispiel 1

Eine 65 μm dicke Membran aus expandiertem Polytetrafluorethylen (0,40 μm mittlerer Porendurchmesser, Porosität

78%, GORE - TEX ® Membran, erhalten von W. L. GORE & Associates GmbH) wurde über ein Walzenauftragswerk mit einer Fluortensidlösung (7 %igen FT 248 Lösung aus Isopropylalkohol und Wasser 1:1) beschichtet. Das Fluortensid ist von der Bayer AG erhältlich und stellt $C_8F_{17}SO_2ONH_4$ dar. Die Membran wurde durch einen beheizten Ofen (200 °C) geführt und von den Lösungsmitteln befreit. Nach der Beschichtung erhielt man eine Membran einer mittleren Porengröße von 0,41 µm. Das Auftragsgewicht betrug ca. 3 g/m², die Porosität hat sich nicht verändert. 6 n Schwefelsäure benetzte die Membran sofort.

Beispiel 2

Die Oberflächenspannungswerte von Fluortensiden wurden in Wasser und Schwefelsäure gemessen.

Entsprechend Beispiel 1 wurden weitere Membranen mit Fluortensiden ausgerüstet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Alle ausgerüsteten Membranen sind durch Elektrolyten (z. B. 33 %ige Schwefelsäure) benetzbar.

Tabelle 1:

Tensid	Konzentration %	Oberflächen- spannung der 6n Schwefelsäure mN/m	Oberflächen- spannung von Wasser mN/m	Mittlerer Porendurchmesser der Membran μm
FT 800 (Bayer AG, Kaliumsalz der Perfluoroktan- sulfonsäure)	1	17,0	24,6	0,40
FT 248 (Bayer AG)	1	16,5	18,4	0,37
Hoe T 4260 (Hoechst AG, Sulfobetain)	1	19,8	18,6	0,38
MF 201 (Ausimont, Mono- Diphosphat eines Perfluorpolyethers)	1	16,7	16,8	0,40

Die Tenside FT 800 und MF 201 sind in reiner Schwefelsäure bzw. Wasser ungenügend löslich. Zur Oberflächenspannungsmessung wurde die angegebene Konzentration an Tensid in Wasser/Isopropylalkohol bzw. Schwefelsäure/Isopropylalkohol hergestellt.

Beispiel 3

Die unter Beispiel 2 hergestellten Membranen wurden in einen Kondensator (siehe Figur) eingebaut. Der Elektrolyt war 33 %ige Schwefelsäure. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit des in der Membran gebundenen Elektrolyten gemessen. Zusätzlich wurde die Oberflächenspannung im Neuzustand und nach 5 Monaten Einsatz im Kondensator vermessen. Wie die Ergebnisse zeigen, trat kein Leistungsabfall bei hohen Temperaturen und im Dauergebrauch auf.

Tabelle 2:

Membran-modifikation	Oberflächen-spannung der 6n Schwefelsäure im Neuzustand mN/m	Oberflächen-spannung der 6n Schwefelsäure nach 5 Monaten mN/m	Leitfähigkeit 15 °C mS	Leitfähigkeit 50 °C mS
FT 800	16,7	16,8	673	1092
FT 248	17,7	17,3	665	1087
Hoe T 4260	20,1	18,9		
33,6%ige Schwefelsäure	75,3 (Vergleich)	75,3 (Vergleich)	670	1092

Vorzugsweise stellt der erfindungsgemäße Energiespeicher einen Doppelschichtkondensator dar. Auch bei diesem Kondensator nimmt das Trägermaterial den Elektrolyten gut auf und hält ihn. Durch die perfluorierte oberflächenaktive Substanz werden die Elektroden mit dem Elektrolyten gut benetzt und die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche aktiviert.

Schließlich kann der erfindungsgemäße Speicher auch vorteilhaft eine Batterie darstellen.

Im weitesten Sinne kann das erfindungsgemäße Trägermaterial als Elektrolytspeicher, Separator oder Diaphragma insbesondere in elektrochemischen Systemen wie Elektrolyse- oder Elektrodialyseanwendungen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Energiespeicher (10) mit mindestens zwei Elektroden (20) und einem Elektrolyten (40), bei dem ein Trägermaterial (30) für den Elektrolyten (40) zwischen den Elektroden (20) angeordnet ist, und das Trägermaterial (30) ein poröses Material umfaßt, in dessen innerer Porenstruktur eine perfluorierte oberflächenaktive Substanz vorliegt.
2. Energiespeicher gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das poröse Material ein poröses Fluorpolymer ist.
3. Energiespeicher gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die innere Porenstruktur des porösen Materials zumindest teilweise mit der perfluorierten oberflächenaktiven Substanz beschichtet ist.
4. Energiespeicher gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die perfluorierte oberflächenaktive Substanz mindestens vier Kohlenstoffatome aufweist.
5. Energiespeicher gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die perfluorierte oberflächenaktive Substanz eine perfluorierte Carbonsäure, eine perfluorierte Sulfonsäure, ein Salz einer dieser Säuren oder ein perfluoriertes Betain ist.

6. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material Polytetrafluorethylen ist.
7. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material ein PTFE-Copolymer ist.
8. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 2, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Komposite ist, das nanoskalige Keramik enthält.
9. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 2, 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Komposite ist, das Thermoplaste umfaßt.
10. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material eine Porosität von mehr als 50% aufweist.
11. Energiespeicher gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material eine Porosität von mehr als 70% aufweist.
12. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluorierte oberflächenaktive Substanz teilweise im Elektrolyten vorliegt.
13. Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dieser einen Kondensator darstellt.

Zusammenfassung

Elektrochemischer Energiespeicher mit mindestens zwei Elektroden und einem Elektrolyten, bei dem ein Trägermaterial für den Elektrolyten zwischen den Elektroden angeordnet ist, und das Trägermaterial ein poröses Material umfaßt, in dessen innerer Porenstruktur eine perfluorierte oberflächenaktive Substanz vorliegt.

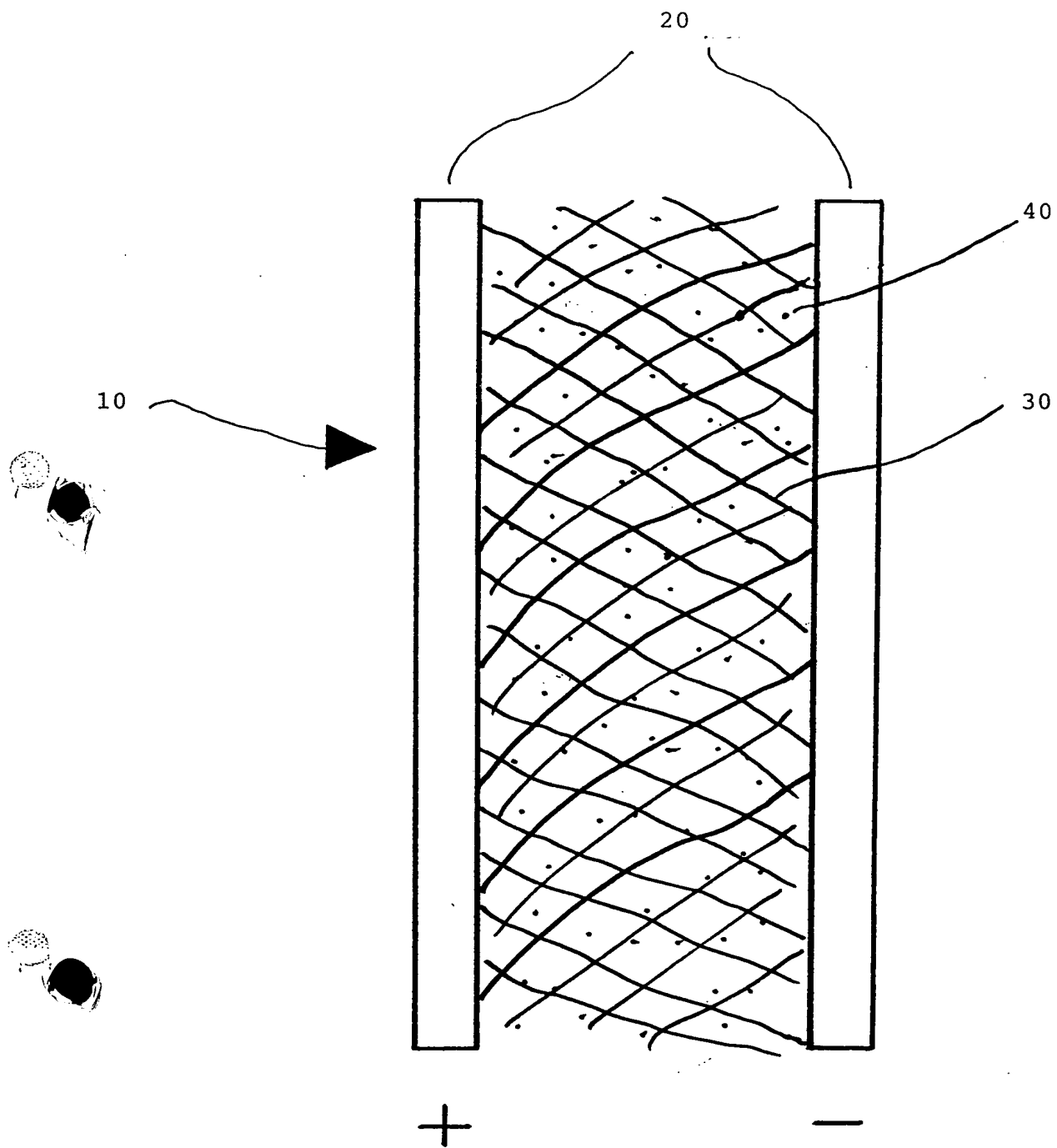


FIG.